

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

應用蟹殼和甲殼素來處理實驗室中的廢水

Evaluation of Natural Crab Shell and Chitin/Chitosan as An Adsorbent for Waste Water Treatment in the Chemistry Laboratory

計畫編號：NSC 90-2511-S-032-007-X3

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：薛文發 淡江大學化學系

## 一、中文摘要：

本研究目的在使用多孔性的蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣來處理實驗室中的廢水。實驗室的廢水一般含有機溶劑、惡臭物質、酸、鹼和重金屬等。蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣因具有吸附性和螯合性，可吸附以上的物質，也可以和重金屬離子形成錯合物而達到處理之目的。蟹殼為水產廢棄物，而幾丁質和幾丁聚醣為生物高分子，存在於甲殼類外層表皮，其中以蝦蟹外殼為幾丁質最常見之來源。而幾丁質經去乙酰基步驟，即可行成幾丁聚醣。廢水中的有機溶劑和惡臭成份可使用固相微量萃取法(Solid-phase microextraction, 簡稱 SPME) 做分析，可了解實驗室廢水中所含的污染物質。固相微量萃取法是一種簡單、快速和有效的分析方法。固相微量所萃取(或吸附)的分析物要在氣體層析儀的注入口進行熱脫附步驟。

關鍵詞：實驗室廢水；重金屬；有機溶劑；惡臭物質；蟹殼；幾丁質；幾丁聚醣；固相微量萃取法；氣體層析儀

## Abstract :

The aims of this research project is to develop a process for waste water treatment of chemistry laboratory by using natural porous crab beads, chitin or chitosan as adsorbents. There are various types of wastes generated in chemistry laboratory including organic solvents, nuisance odor material, hazardous waste, acid, base and heavy metal ions solutions. Natural crab beads, Chitin and Chitosan have the absorbance characteristics and can chelate with metal ions, so they can be used as the materials for the waste water treatment of chemistry laboratory. Chitin is a polymer of N-acetylglucosamine, and has a structure basically

similar to that of cellulose, except that the hydroxyl on carbon 2 of each residue is replaced by an acetylated amino group, and Chitosan is a polymer of glucosamine. Chitin primarily came from the natural crab and shrimp shells.

We can use solid-phase microextraction(SPME) technology to analyze the organic solvents and nuisance odor materials in the waste water. The SPME is a simple, fast and solvent-free method. The SPME unit consists of a length of fused-silica fiber, coated with different phases and bonded to a stainless steel plunger. The technique involves immersing this fiber into either the liquid sample or the gas headspace above it. The analytes are absorbed on the fiber and then thermally desorbed inside the GC injection port.

**Keywords :** Waste water; Heavy metal ion; Organic solvent; Nuisance odor material; Crab shell; Chitin; Chitosan; Solid-phase microextraction; Gas Chromatography.

## 二、計畫緣由與目的

根據教育部的統計資料，全國學校實驗廢液每年產量1,700,000公升，固體廢棄物年產量250公噸。因此一年半以來，各處已累積了數千噸計的實驗室廢棄物，潛在之危機不可謂之不大。一般實驗室的各種廢棄物，分門別類如：固體廢棄物、液體廢棄物（有機、無機）、氣體廢棄物以及有害毒物、廢油等。其中不可直接拋棄的液體包括：大量的有機溶劑，濃酸、與水激烈反應的物質，惡臭液體和無機廢液中的重金屬，重金屬代表了金屬比重超過5的金屬。各種重金屬對人體、環境生態都有直接或間接的影響。實驗室中常見的重金屬有 $Pb^{2+}$ ， $Cr^{3+}$ ， $Cr^{6+}$ ， $Ni^{2+}$ ， $Mn^{3+}$ ， $Cu^{3+}$ ， $Zn^{3+}$ ， $Ag^{+}$ ，必須予以收集，避免排入水槽中放流。本研究的目

的即在使用蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣作為吸附劑和螯合劑來處理實驗室中廢水所含的有機溶劑，惡臭物質，濁度和重金屬等，以達到實行廢水先處理之目的，而減少廢水的污染。

幾丁質和幾丁聚醣為生物高分子，其化學式分別為  $(C_8H_{13}NO_5)_n$  和  $(C_6H_{11}NO_4)_n$  ( $n=1000\sim3000$ )。它的構造類似纖維素。螃蟹的甲殼，大約含有30%的幾丁質，蟹殼經過去鈣，去蛋白質和去色素的處理，即可成幾丁質。而幾丁質再經去乙酰基的步驟，即成幾丁聚醣。因為蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣的表面都具有孔洞性，也應具有吸附性的條件。另外，幾丁聚醣也具有螯合性。幾丁聚醣為一種天然的陽離子型高分子聚合物，分子中具有與重金屬形成螯合的官能基，是金屬與生物吸附劑作用的地方。又因攜帶眾多之正電荷可吸附水中殘留的氯離子。利用生物高分子作為重金屬吸附劑的優點在於：1. 分子上具有高密度的官能基，2. 有效降低污泥量，3. 降低化學品之需求，4. 蟹殼為水產廢棄物，可達資源回收再利用符合環保概念。

### 三、結果與討論

(一) 使用固相微量萃取法 (SPME) 分析廢水中的污染物以美國國家標準品 SRM 1597 coal tar (PAHs) 做實驗。

實驗時，取 SRM 1597 標準液 0.2 ml 並以 0.2 ml toluene 稀釋 ( $v/v=1:1$ )，然後進行採樣分析 (樣品置於 1 ml 的 reaction vial 中)。圖一是直接注射 0.6 ml 的 coal tar 稀釋液到 GC (使用 FID 偵測器) 所得的層析圖。圖二是以 SPME 的 fiber (PDMS, 100  $\mu m$  thickness, 長 1 cm) 在溶液中吸附 10 分鐘，然後注射到 GC 所得的層析圖。圖三是以頂空 SPME 萃取法 (HS-SPME) 吸附 30 分鐘 (採樣時，SPME 的 fiber (纖維針) 離液面 0.5 cm)，然後注射到 GC 所得的層析圖。GC 的分析條件：30 m  $\times$  0.32 I.D. 的 DB-5 column；oven 從 80  $^{\circ}C$  (1 min) 加熱到 300  $^{\circ}C$ ，每分鐘上升 3  $^{\circ}C$ ；載氣 (氦氣) 流速 1.5 mL/min，輔助氣體 (氦氣) 流速為 30 mL/min；偵測器使用 FID，溫度為 300  $^{\circ}C$ 。圖四和表一是 SRM 1597 經鑑定的各種多苯環碳氫化合物 (PAHs)。比較圖一至圖三可知，以 SPME 的 fiber 在溶液中吸附 10 分鐘，以 Naphthalene (二個環)，Acenaphthylene

(三個環)，Phenanthrene (三個環) 和有機溶劑 (甲苯的沸點 110  $^{\circ}C$ ) 所採集的量最多。在波峰 24 (Pyrene, 四個環) 之前都可採集到 PAHs 的樣品，波峰 34 (Benz[a]anthracene) 和 35 (Chrysene/ triphenylene) 也可採集到微量。使用頂空 SPME 萃取，則以 Naphthalene 和有機溶劑的量最多，顯示二個環以下 (含) 的揮發度 (Volatility) 較高的化合物，fiber 吸附的情況較好。因此，如果使用直接吸附或頂空萃取法，SPME 都可用來吸附實驗室廢水中的有機污染物。圖五為 SPME fiber (纖維針) 的構造圖。

#### (二) 蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣的性質分析

1. 圖六為蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣 (50/100 mesh, 149-297  $\mu m$ ) 使用掃描式電子顯微鏡照相 (SEM) 放大所得的圖形。由圖上可觀察到，蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣的表面都有孔洞，也具有了吸附的性質。根據 Park 等人的測定，蟹殼的表面積是 14.52  $m^2/g$ ，而孔洞的體積和孔洞的直徑是 0.0767 mL/g 和 200.24  $\text{\AA}$ 。
2. 蟹殼含有碳酸鈣鹽、蛋白質、脂質、色素和 30% 的幾丁質。幾丁質經去乙酰化即形成幾丁聚醣。幾丁質及幾丁聚醣的分子結構如圖七所示。
3. 蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣對熱的穩定度如表二所示，由表二可知，它們對熱的穩定度在 200  $^{\circ}C$ 。

#### (三) 蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣用於吸附油 (含食用油和機油) 的實驗

其實驗的結果如下列所述：

1. 蟹殼：蟹殼倒入含油的水中後，會向油集中，蟹殼吸附油形成一個團，而往下沉澱，水面上的油明顯減少。
2. 幾丁質：幾丁質倒入含油的水中後，幾丁質會吸附油往外擴散，再形成塊狀，水面上的油明顯減少。
3. 幾丁聚醣：幾丁聚醣倒入含油的水中後，幾丁聚醣會吸附油而形成大塊狀，水面上的油明顯減少。

由以上的實驗可知，蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣對水中的油都有良好的吸附效果。圖八顯示實

驗的結果。

#### (四) 蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣用於染整廠廢水的處理

##### 1. 廢水的處理，以下列方式進行：

染整廠廢水（紫色，含懸浮顆粒）

經過濾  
去懸浮顆粒

→

經蟹殼或  
甲殼質吸附

→

形成無色  
液體

吸附的過程，我們把蟹殼和甲殼質填充於管柱中，管柱的有效長度為10 cm（總長22 cm，內徑1.5 cm），所填的蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣分別為8.72，2.74和3.74g。填充管柱沖堤時，我們以小pump打氣，加速廢水的流動（註：管柱處理廢水前，先使用蒸餾水沖堤，以去雜質和活化）。根據實驗的結果顯示，處理過的廢水已無顏色，而管柱的前端呈紫色。

##### 2. 使用UV/Vis spectrometer測定廢水和經處理過的水溶液。所使用的光譜儀為Shimadzu UV-160型。測定時，波長由800 nm開始running到200 nm，reference cell是使用去離子水。測定的結果如圖九到圖十一所示。由以上的實驗結果可知，廢水經過過濾的步驟，懸浮顆粒可以去除，但UV/Vis的光譜是相似的，所以能吸收UV/Vis的物質還存在。經蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣處理過的廢水，則UV/Vis的光譜呈現已有不同。例如經蟹殼的處理，吸收484(peak)、787、743、370 nm(valley)的吸收物質已不見；經幾丁質的處理，吸收476(peak)，377 nm(valley)的吸收物質已不見；經幾丁聚醣處理，吸收478(peak)、789、375 nm(valley)的吸收物質已不見。

##### 3. 染整廠廢水處理前後之pH值比較。

染整廢水之pH值比較如下表：

樣品	pH
1.廢水	8.07
2.濾過廢水	8.18
3.經蟹殼處理	9.50

4.經幾丁質處理	8.53
5.經幾丁聚醣處理	8.92
6.自來水	7.89

##### 4. 使用SPME纖維針吸附染整廢水之揮發性物質。

取3 ml的廢水，並以頂空SPME萃取法吸附30分鐘（SPME的纖維針離液面0.5 cm），然後注射到GC。其所得的層析圖如圖十二所示。

#### (五) 使用蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣用於吸附煤氣中各種碳氫化合物和硫化物的實驗

分別使用0.17 g的蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣填充於小吸附管，再使用煤氣通過吸附管，採樣的體積為100 ml。吸附管經採樣後，並經熱脫附的步驟，使用GC（FID）分析。圖十三為煤氣經幾丁質吸附所得的層析圖。由層析圖中可知，煤氣中含有很多種的碳氫化合物，而蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣也很有效的吸附各種碳氫化合物。

#### 四、成果自評

由本研究結果，分幾點說明：1. 用固相微量萃取法（SPME）可吸附水中多種的多苯環碳氫化合物（PAHs）。2. 使用SEM測定，蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣表面上都有孔洞，因此也具有吸附的特性。3. 蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣可吸附水中的油脂物質。4. 蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣可去除染整廢水的色素和吸收UV/Vis光的物質。5. 蟹殼，幾丁質和幾丁聚醣可吸附空氣中的各種碳氫化合物。

#### 五、參考文獻

1. M. Mestres, O. Busto, J. Guasch. J. of Chromatogr. A. 808 (1998) 211-218.
2. D. A. Cassada, Y. Zhang, D. O. Snow, and R. F. Spading, Anal. Chem. 72 (2000) 4654-4658
3. J. J. Nash, J. A. R. Meyer and S. C. Nurrenbern. J. of Chemical Education. 73 (1996) No. 12. 1183-1185.

4. H. M. Park, Y. M. Kim, D. W. Lee, K. B. Lee, J. of Chromatogr. A. 829, 215-221 (1998) .
5. <http://www.Kioteck.com/>, 甲殼素簡介.
6. <http://cjn.csis.com.tw/>, (中國期刊網錄資料庫), 甲殼素.
7. 環署檢字第0090號, NIEA M101.00T.

## 六、表與圖

表一. Compounds identified in a coal tar (GC/FID)<sup>a</sup>.

Peak no.	Compound	Mol. weight
1	Naphthalene	128
2	Benzo[ <i>b</i> ]thiophene	134
3	2-Methylnaphthalene	142
4	1-Methylnaphthalene	142
5	Biphenyl	154
6	Acenaphthylene	152
7	Acenaphthene	154
8	Dibenzofuran	168
9	Fluorene	166
10	2-Methylfluorene	180
11	Methylfluorene	180
12	Dibenzothiophene	184
13	Phenanthrene	178
14	Anthracene	178
15	Carbazole	167
16	3-Methylphenanthrene	192
17	2-Methylphenanthrene	192
18	4H-Cyclopenta[ <i>def</i> ]phenanthrene	190
19	4-and/or 9-Methylphenanthrene	192
20	1-Methylphenanthrene	192
21	Fluoranthene	202
22	Acephenanthrylene	202
23	Phenanthro[4,5- <i>bcd</i> ]thiophene	202
24	Pyrene	202
25	Benzo[ <i>a</i> ]fluorene	216
26	Benzo[ <i>b</i> ]fluorene/Methylpyrene	216
27	1-Methylpyrene	216
28	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,1- <i>d</i> ]thiophene	234
29	Benzo[ <i>ghi</i> ]fluoranthene	226
30	Benzo[ <i>c</i> ]phenanthrene	226
31	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[1,2- <i>d</i> ]thiophene	234
32	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,3- <i>d</i> ]thiophene	234
33	4H-Cyclopenta[ <i>cd</i> ]pyrene	226
34	Benz[ <i>a</i> ]anthracene	228
35	Chrysene/triphenylene	228
36	5-Methylchrysene	240
37	6-Methylchrysene/4-methylchrysene	240
38	1-Methylchrysene/7-methylbenz[ <i>a</i> ]anthracene	240
39	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene/Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthene	252
40	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene	252
41	Benzo[ <i>a</i> ]fluoranthene	252
42	Benzo[ <i>e</i> ]pyrene	252
43	Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	252
44	Perylene	252
45	Indeno[7,1,2,3- <i>cdef</i> ]chrysene	276
46	Dibenz[ <i>a,i</i> ]anthracene	278
47	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	276
48	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene	278
49	Benzo[ <i>b</i> ]chrysene	278
50	Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	276
51	Anthanthrene	276
52	Naphtho[1,2- <i>d</i> ]fluoranthene	302
53	Dibenzo[ <i>b,k</i> ]fluoranthene	302
54	Coronene	300
55	Naphtho[2,1- <i>a</i> ]pyrene/benzo[ <i>b</i> ]perylene/-dibenzo[2,3- <i>a</i> ]pyrene/dibenzo[ <i>a,i</i> ]pyrene	302, 316
56	Dibenzo[ <i>a,h</i> ]pyrene	302

表二. 吸附劑對熱的穩定度

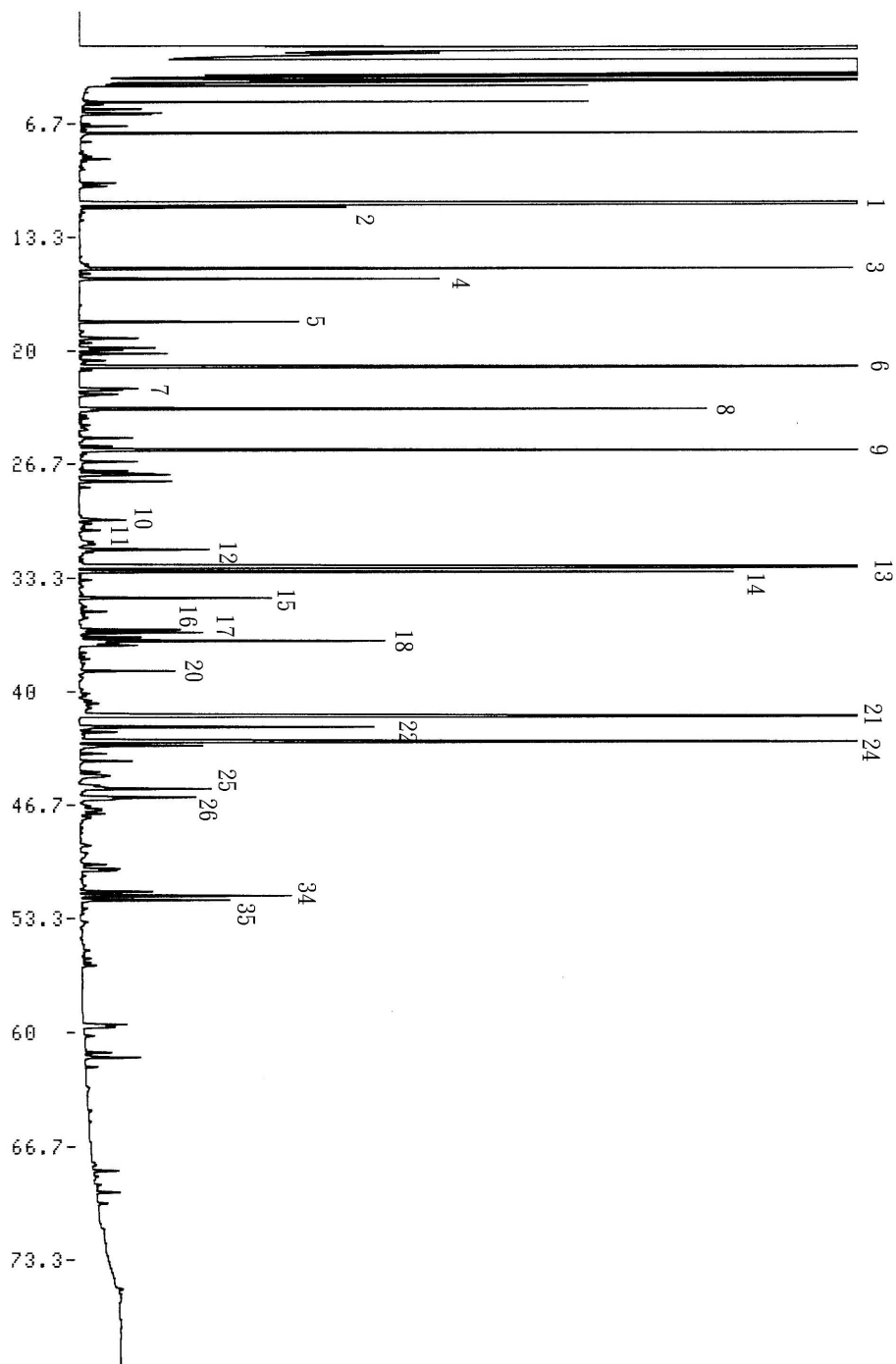
觀察項目 吸附劑	溫度	顏色
蟹殼	26°C (室溫) 180°C 200°C 230°C	粉紅色 淺黃色 淺黃色 棕色
幾丁質	26°C (室溫) 180°C 200°C 230°C	白色 白色 米白色 褐色
幾丁聚醣	26°C (室溫) 180°C 200°C 230°C	白色 白色 土黃色 深褐色

註：1. 吸附劑加熱二小時

2. 測定適合於熱脫附的溫度

WIDTH	4	SLOPE	25000
DRIFT	0	MIN.AREA	30000
T.DBL	2000	STOP.TM	90
ATTEN	7	SPEED	3
METHOD#	841	FORMAT#	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

A.SAVE  
START

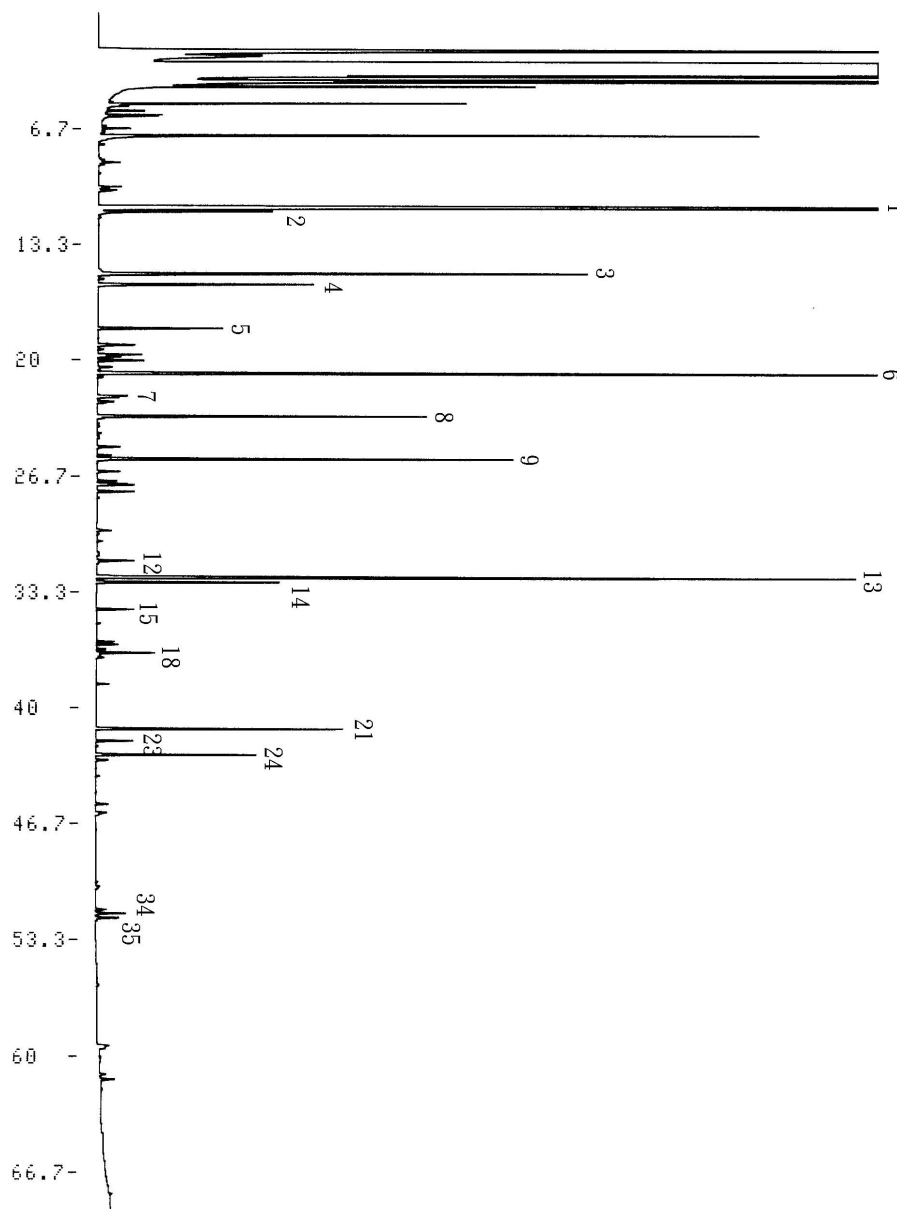


圖一. 注射coal tar稀釋液到GC (FID) 的層析圖.

ATTEN(0)=7  
 METHOD\$(0)="841"  
 LIST WIDTH(0)  
 ANALYSIS PARAMETER FILE 0

WIDTH	4	SLOPE	25000
DRIFT	0	MIN.AREA	30000
T.DBL	2000	STOP.TM	70
ATTEN	7	SPEED	3
METHOD\$	841	FORMAT\$	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

A.SAVE  
 START

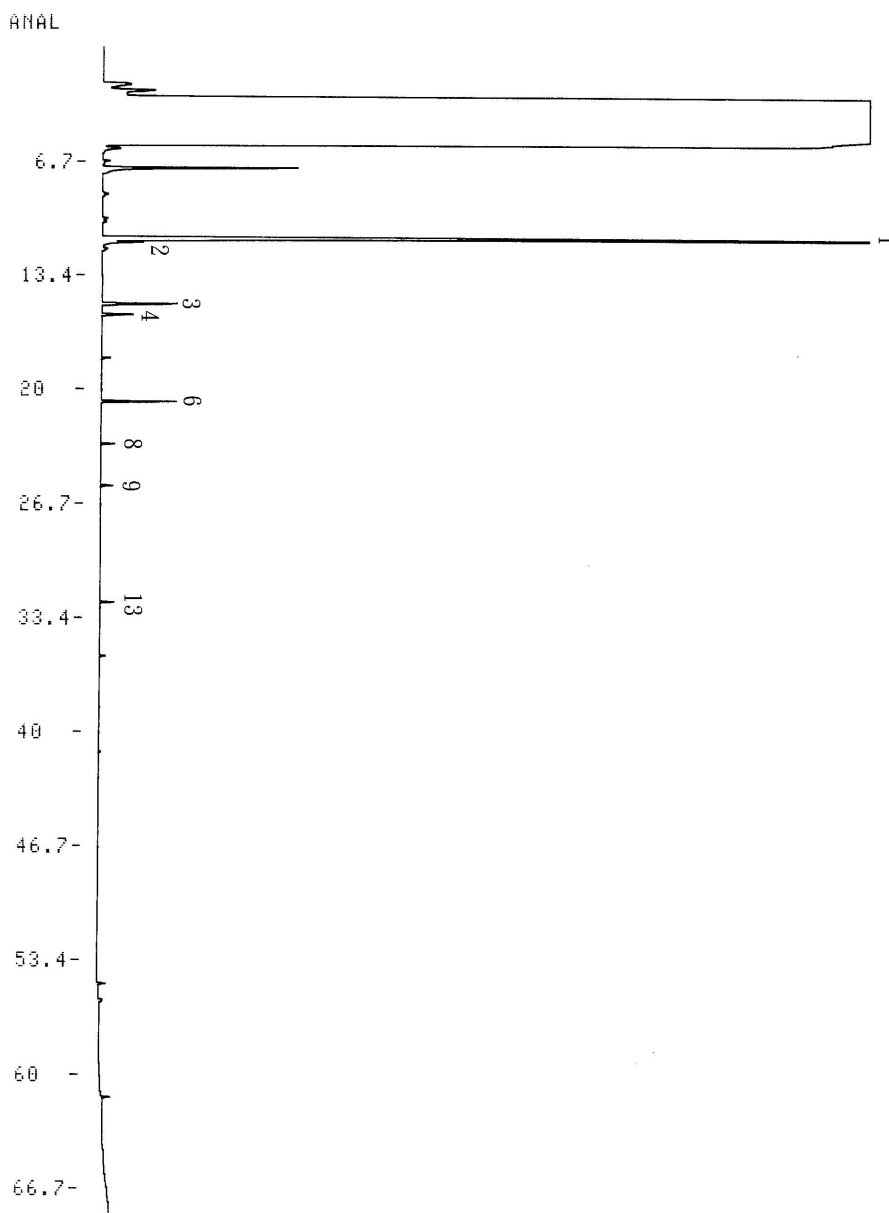


圖二. 以SPME吸附coal tar稀釋液再注射到GC (FID) 的層析圖.

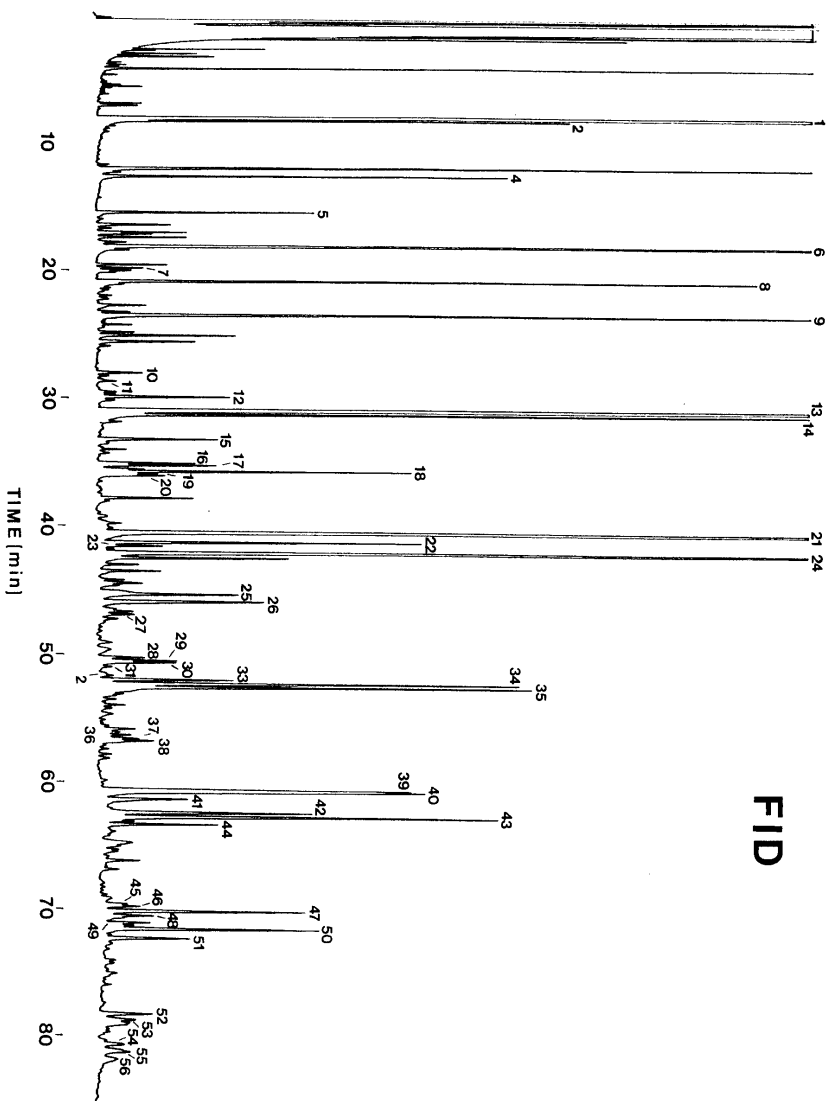


METHOD#(0)="840"  
 LIST WIDTH(0)  
 ANALYSIS PARAMETER FILE 0

WIDTH	4	SLOPE	15000
DRIFT	0	MIN.AREA	3000
T.DBL	2000	STOP.TM	70
ATTEN	7	SPEED	3
METHOD#	840	FORMAT#	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

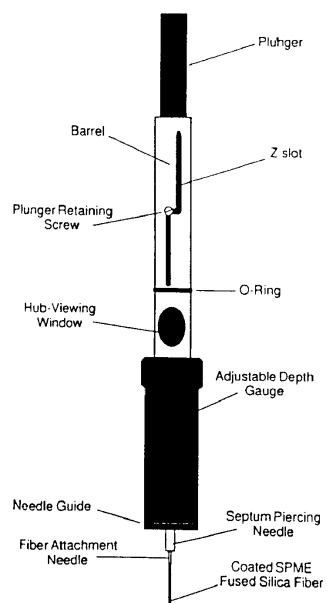


圖三. 以頂空SPME萃取 (HS-SPME) coal tar稀釋液  
 再注射到GC (FID) 的層析圖.

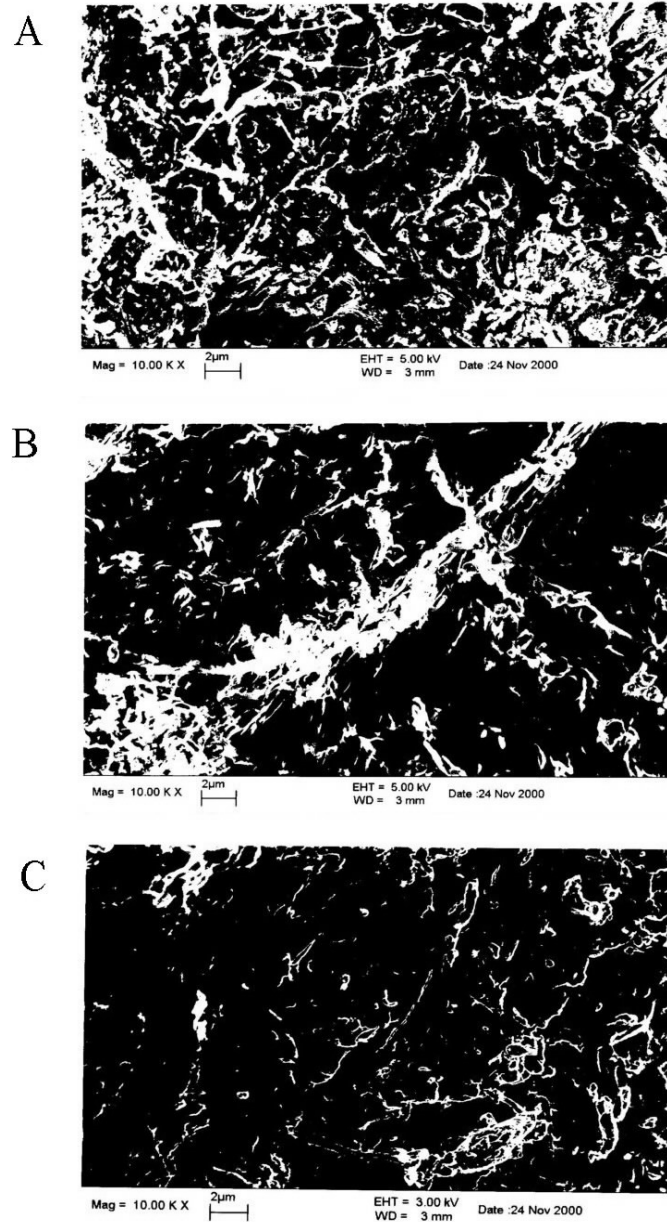


圖四. SRM 1597 各種多苯環碳化合物 (PAHs) 的層析圖 (FID) .

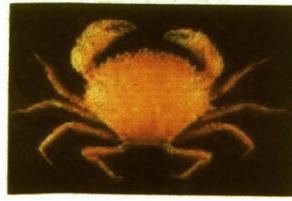
Figure — SPME Fiber Holder, Manual



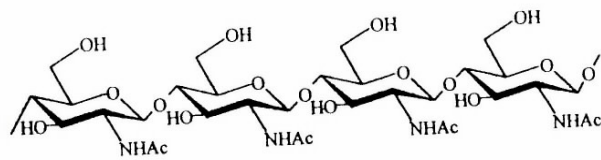
圖五. SPME fiber (纖維針) 的構造圖.



圖六. 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 放大10,000倍 (A) 蟹殼顆粒  
； (B) 幾丁質； (C) 幾丁聚醣。

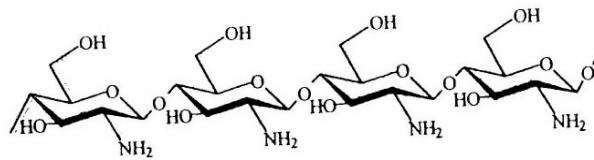


幾丁質(Chitin)

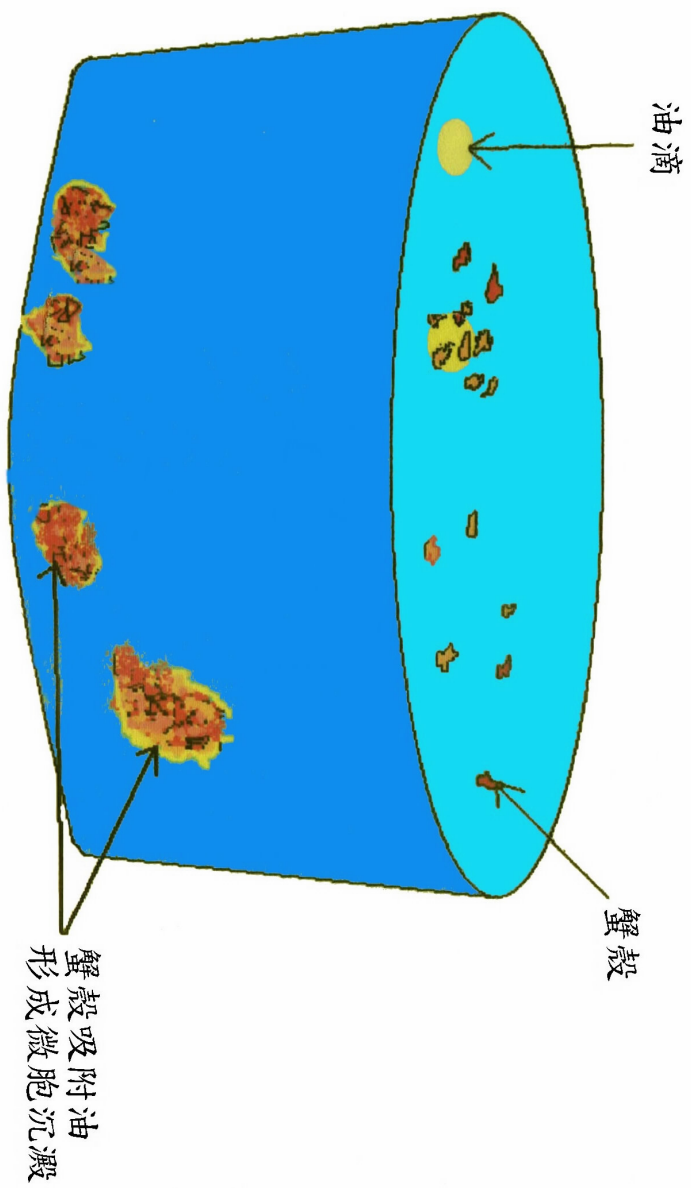


去乙酰基(加濃 NaOH 溶液)

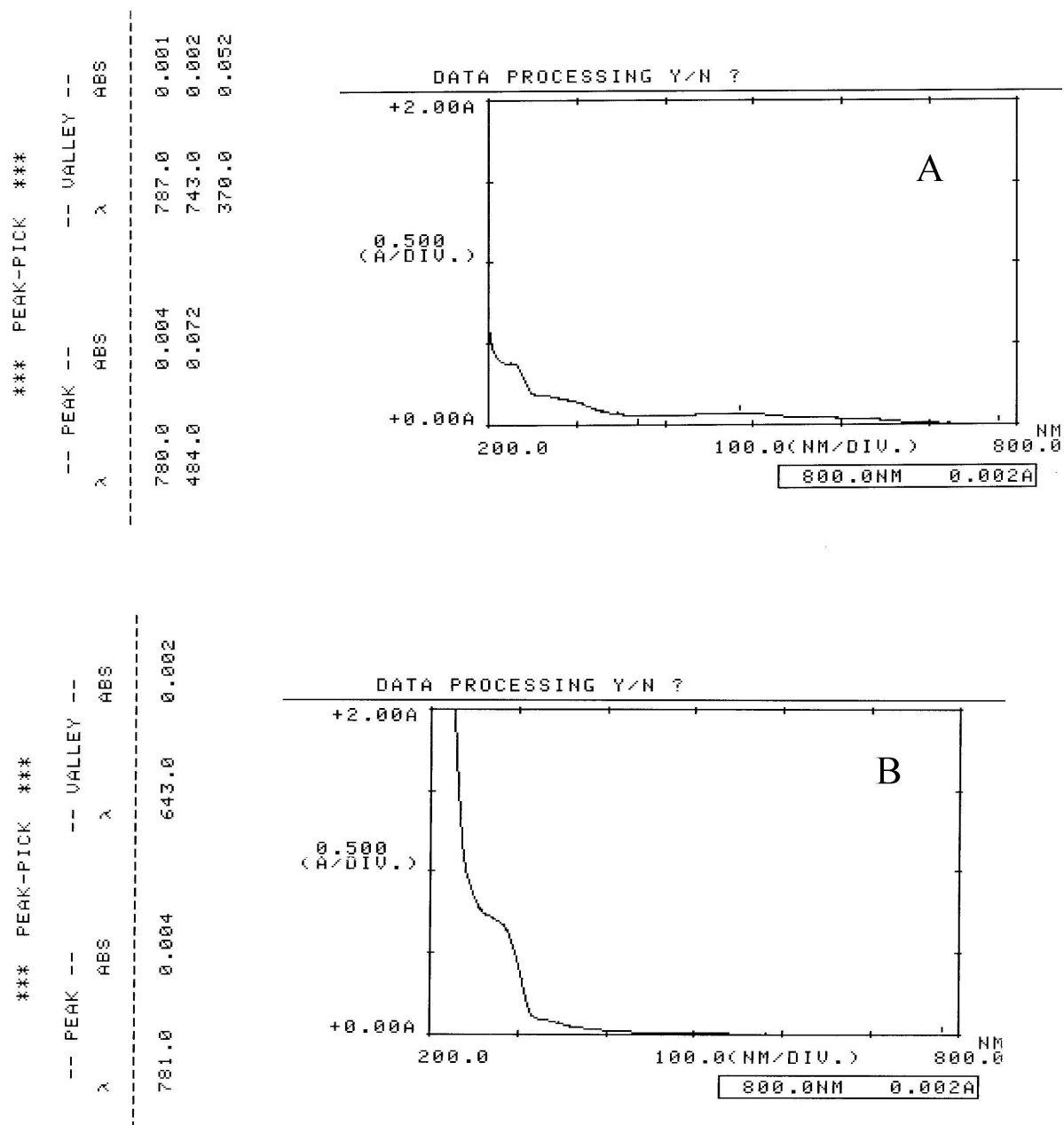
幾丁聚醣(Chitosan)



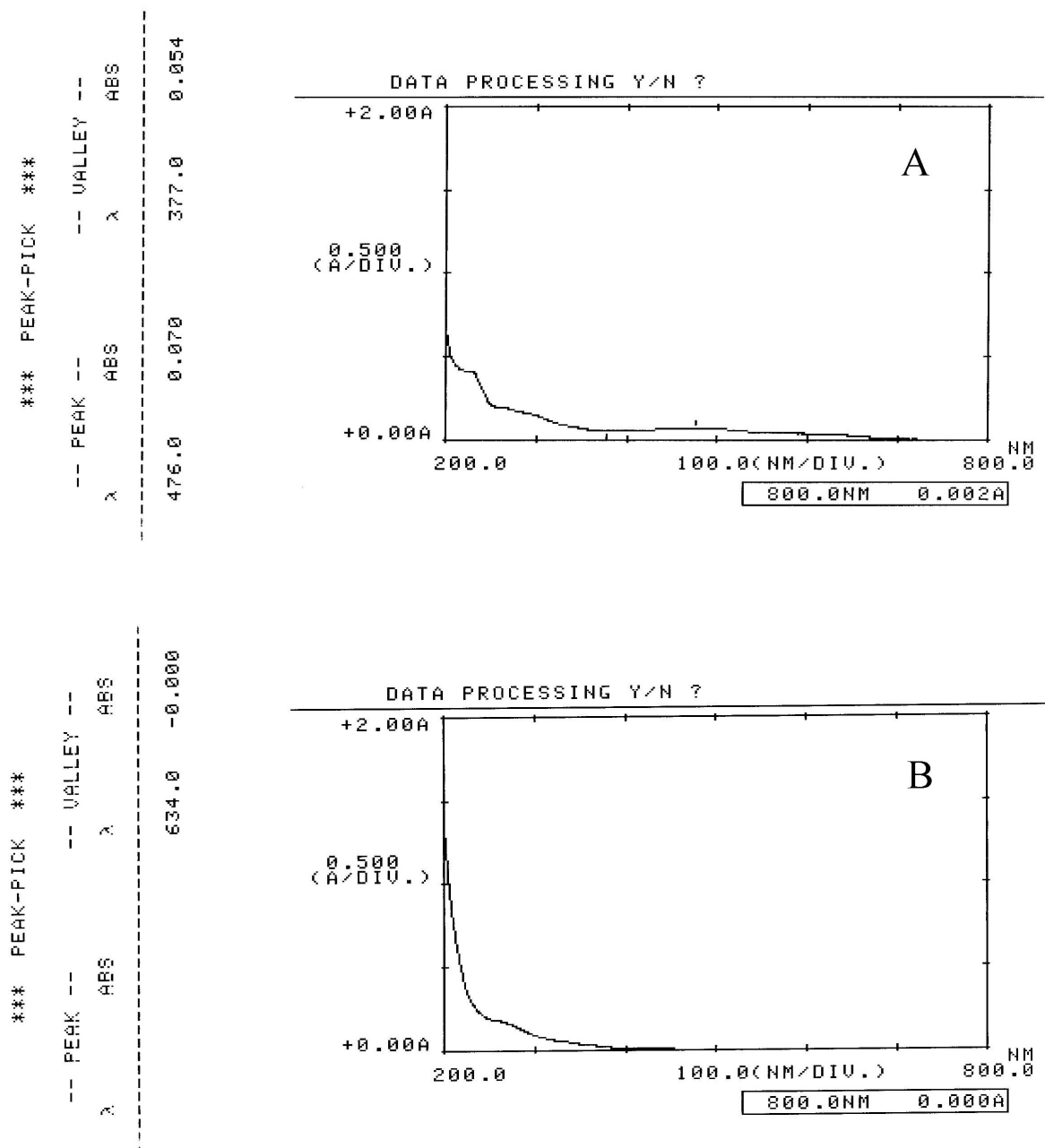
圖七. 幾丁質和幾丁聚醣的分子結構.



圖八. 蟹殼、幾丁質和幾丁聚醣吸附油的實驗圖.

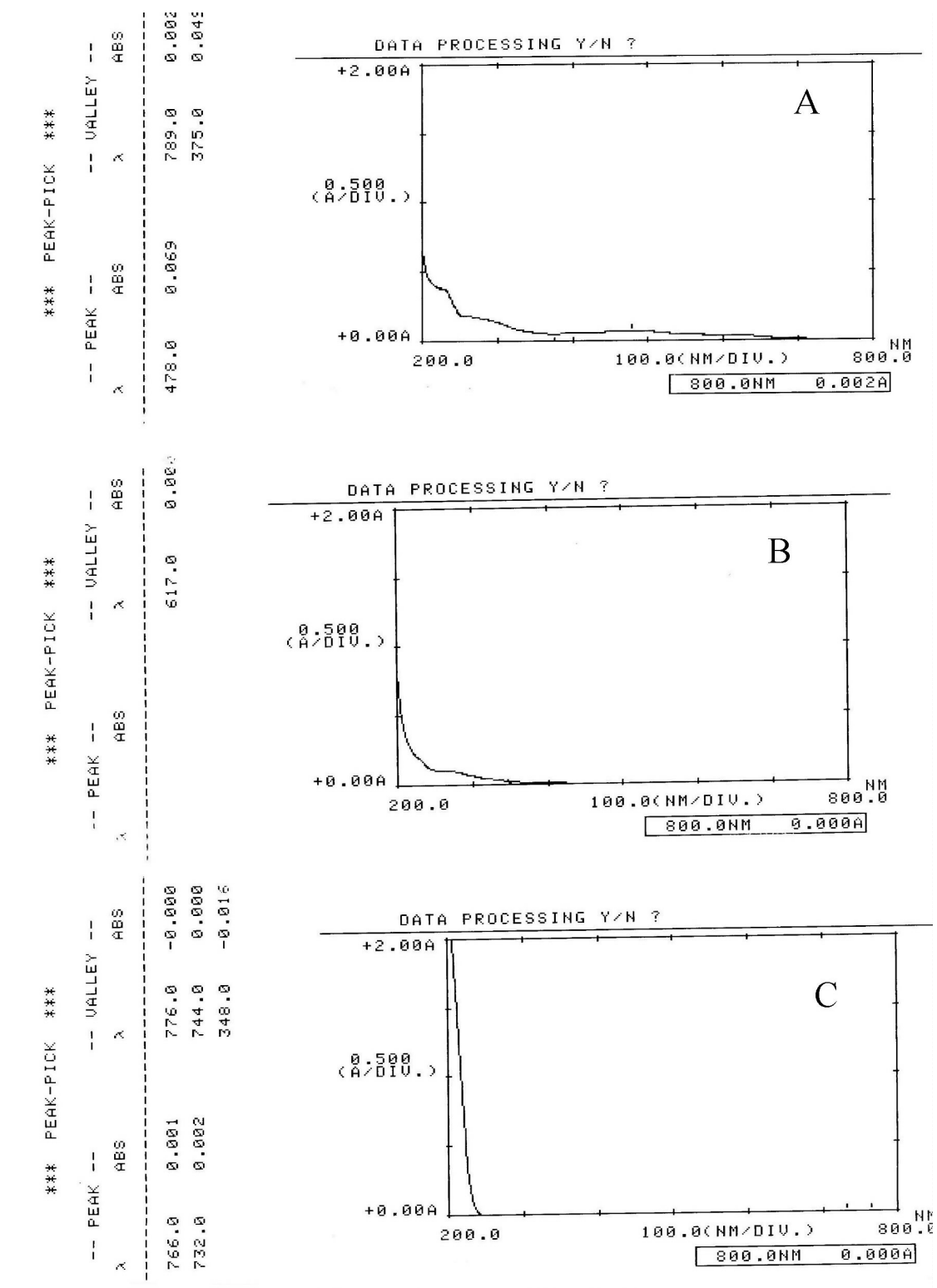


圖九. 染整廢水經蟹殼處理之UV/Vis吸收光譜圖  
(A) 處理前；(B) 處理後。



圖十. 染整廢水經幾丁質處理之UV/Vis吸收光譜圖  
(A) 處理前；(B) 處理後。



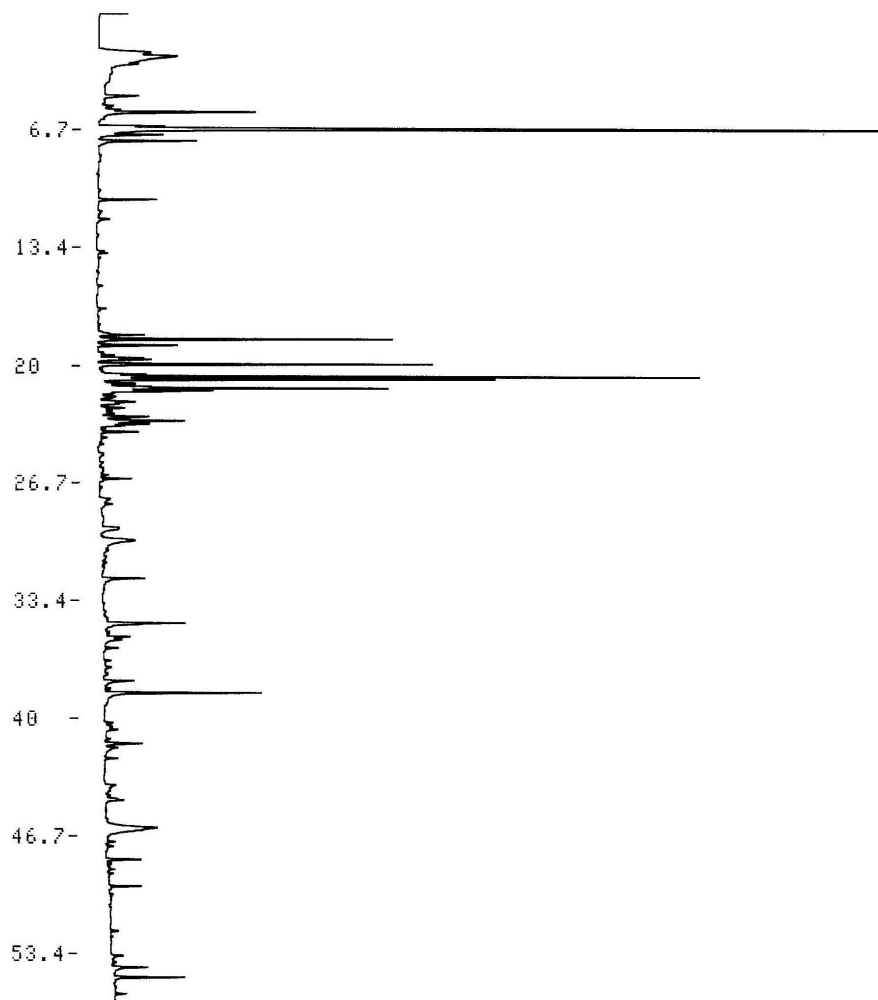


圖十一. 染整廢水經幾丁聚醣處理之UV/Vis吸收光譜圖  
(A) 處理前；(B) 處理後；(C) 自來水。

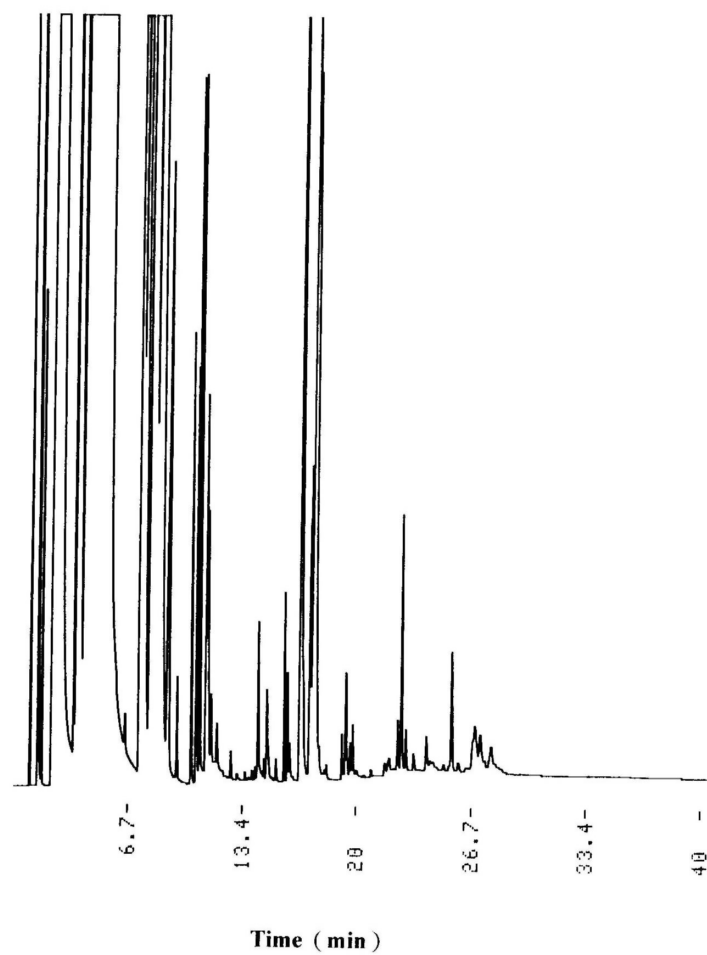
LIST WIDTH(0)  
ANALYSIS PARAMETER FILE 0

WIDTH	4	SLOPE	15000
DRIFT	0	MIN.AREA	1000
T.DEL	2000	STOP.TM	60
ATTEN	4	SPEED	3
METHOD#	840	FORMAT#	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

ANAL



圖十二. 以頂空SPME法吸附廢水中的揮發性物質.



圖十三. 應用幾丁質 (0.17 g) 採樣100 ml natural gas的GC層析圖 (FID) .